

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-194546

(43)Date of publication of application : 29.07.1997

(51)Int.Cl.

C08F290/04
G02B 3/02

(21)Application number : 08-022992

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 17.01.1996

(72)Inventor : FUKUSHIMA HIROSHI
MIZOBUCHI TSUKASA
OKADA KOSEI

(54) CURING RESIN COMPOSITION AND LOW HYGROSCOPIC OPTICAL MEMBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curing resin composition which is suitable for obtaining an optical material of reduced warpage and deformation caused by moisture absorption because its low moisture absorption, and an optical material of low moisture absorption.

SOLUTION: This curing resin composition comprises (A) 25-70 pts.wt. of a polybutadiene main chain skeleton oligomer bearing 2 or more (meth)acryloyl groups every molecule, (B) 20-60 pts.wt. of a monofunctional (meth)acrylate, (C) 0-40 pts.wt. of 3 or more functional (meth)acrylate and (D) 0.01-5 pts.wt. per 100 pts.wt. of the total of components A+B+C, of a radical polymerization initiator. This resin composition is cured in a prescribed shape to give an optical material of low moisture absorption.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194546

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 290/04	MRN		C 0 8 F 290/04	MRN
G 0 2 B 3/02			G 0 2 B 3/02	

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全5頁)

(21) 出願番号 特願平8-22992

(22) 出願日 平成8年(1996)1月17日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 福島 洋

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 溝渕 司

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 岡田 孝生

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 田村 武敏

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物及び低吸湿性光学部材

(57) 【要約】

【課題】 低吸湿性で吸湿による反り、変形の少ない光学部材を得るに好適な硬化性樹脂組成物及び低吸湿性光学部材を提供する。

【解決手段】 (A) 一分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上有するポリブタジエン主鎖骨格オリゴマー25~70重量部、(B)単官能(メタ)アクリレート20~60重量部、(C)3官能以上の多官能(メタ)アクリレート0~40重量部、(D)ラジカル重合開始剤0.01~5重量部((A)、(B)及び(C)成分の合計量100重量部に対し)からなる硬化性樹脂組成物、及びこの樹脂組成物を所定の形状に硬化させてなる低吸湿性光学部材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の(A)、(B)、(C)及び(D)成分からなる硬化性樹脂組成物。

(A) 一分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上有するポリブタジエン主鎖骨格オリゴマーが25~70重量部

(B) 単官能(メタ)アクリレートが20~60重量部

(C) 3官能以上の多官能(メタ)アクリレートが0~40重量部

(D) 少なくとも1種のラジカル重合開始剤が(A)、

(B)及び(C)成分の合計量100重量部に対し0.01~5重量部

【請求項2】 (B)成分の単官能(メタ)アクリレートが、芳香族(メタ)アクリレート及び脂環族(メタ)アクリレートの群から選ばれる少なくとも一つである請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 (D)成分のラジカル重合開始剤が、光重合開始剤である請求項1または請求項2記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1記載の硬化性樹脂組成物を所定の形状に硬化させてなる低吸湿性光学部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低吸湿性の光学部材を得るに好適な硬化性樹脂組成物及び低吸湿性光学部材に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、光ディスク基板や複合非球面レンズ等の光学部材には、ラジカル重合に依った樹脂が用いられているが、光学部材をラジカル重合性の樹脂組成物にて作製する場合、光学部材における吸湿による反り、変形の発生が問題となっていた。特に光ディスク基板においては、吸湿による反りが大きいと信号の読み取りが不可能となり、また、複合非球面レンズにおいても、吸湿による変形が精度低下や光学歪みの原因となっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低吸湿性で吸湿による反り、変形の少ない光学部材を得るに好適な硬化性樹脂組成物及び低吸湿性光学部材を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、次の(A)、(B)、(C)及び(D)成分からなる硬化性樹脂組成物、

(A) 一分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上有するポリブタジエン主鎖骨格オリゴマーが25~70重量部

(B) 単官能(メタ)アクリレートが20~60重量部

(C) 3官能以上の多官能(メタ)アクリレートが0~

40重量部

(D) 少なくとも1種のラジカル重合開始剤が(A)、(B)及び(C)成分の合計量100重量部に対し0.01~5重量部

【0005】及び、前記硬化性樹脂組成物を所定の形状に硬化させてなる低吸湿性光学部材、にある。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物における

(A)成分の一分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上有するポリブタジエン主鎖骨格オリゴマー(以下、ポリブタジエンオリゴマーという)は、ブタジエンのホモポリマーまたはブタジエン主体のコポリマーの分子末端及びまたは側鎖に(メタ)アクリロイル基が2個以上導入されたものであり、低吸湿性で強靱な硬化物を得る上での必須成分である。

【0007】(A)成分のポリブタジエンオリゴマーは、例えば日本曹達(株)製Nissō-PB-TE-2000として入手し得るが、ポリブタジエンオリゴマーの合成には、分子末端及びまたは側鎖に水酸基、カルボキシル基またはグリシジル基を有するブタジエンのホモポリマーまたはコポリマーを用い、水酸基含有ブタジエンポリマー使用の場合は、分子中に2個以上のイソシアネート基含有のイソシアネート化合物とのウレタン化反応後、残ったイソシアネート基と水酸基含有(メタ)アクリレートとを反応させて合成する方法、カルボキシル基含有ブタジエンポリマー使用の場合は、エポキシ開環反応で合成する方法、グリシジル基含有ブタジエンポリマー使用の場合は、(メタ)アクリル酸または脂肪酸或いは芳香族の酸無水物と(メタ)アクリル酸との付加物とのエポキシ開環反応で合成する方法等が用いられる。

【0008】ポリブタジエンオリゴマーの合成のより具体的な例を挙げるならば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪酸ジイソシアネート化合物、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート化合物等のジイソシアネート化合物と、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレートとのウレタン化反応によって、モノイソシアネートを生成し、さらにこの生成物と例えば日本曹達(株)製Nissō-PB、Gシリーズとして入手し得る水酸基含有ブタジエンポリマーとを反応させてポリブタジエンオリゴマーを合成する。

【0009】(A)成分のポリブタジエンオリゴマーの使用量は、25~70重量部、好ましくは30~60重

10

20

30

40

50

量部であり、25重量部未満では、硬化物の強靱性が低下し、70重量部を超えると、樹脂液の粘度が高くなって泡が入り易くなり、注入作業性が低下する。

【0010】(B)成分の単官能(メタ)アクリレートは、反応性希釈剤としての役割を果たし、具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の脂肪族(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等の芳香族(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5・2・1・0^{2,6}]デカニル(メタ)アクリレート等の脂環族(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0011】そして、より低吸湿性を発揮させるためには、(B)成分の単官能(メタ)アクリレートとしては、先に例示したような芳香族(メタ)アクリレート及び脂環族(メタ)アクリレートの群から選ばれる少なくとも一つであることがより好ましい。

【0012】(B)成分の単官能(メタ)アクリレートの使用量は、20~60重量部、好ましくは30~50重量部であり、20重量部未満では、樹脂液の粘度が高くなって泡が入り易くなり、注入作業性が低下し、60重量部を超えると、硬化物の強靱性が低下する。

【0013】(C)成分の3官能以上の多官能(メタ)アクリレートは、硬化性の向上及び耐熱性等硬化物の物性向上の目的で用い、具体例としては、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリス(メタ)アクリロキエチルイソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0014】(C)成分の多官能(メタ)アクリレートの使用量は、0~40重量部、好ましくは10~30重量部であり、40重量部を超えると、硬化収縮による応力が大きく、歪み等が残る易くなり、また硬化させた際に硬化物が割れ易くなる。

【0015】(D)成分のラジカル重合開始剤は、熱または光によりラジカル種を生成し重合を開始させるものである。熱重合開始剤の具体例としては、過酸化ベンゾイル、ジイソプロピルパーオキシパーカーボネート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオ

キシ-2-エチルヘキサノエート、クメンヒドロパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル等の有機過酸化物が挙げられる。

【0016】また、光重合開始剤の具体例としては、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、メチルフェニルグリオキシレート、アセトフェノン、ベンゾフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-メチル[-4-(メチルチオ)フェニル]モルフォリノ-1-プロパン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、2-クロロチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。

【0017】そして、(D)成分のラジカル重合開始剤としては、先に例示したような熱重合開始剤及び光重合開始剤の群から選ばれる少なくとも1種であることが必要であるが、生産性の点からは、光重合開始剤であることが好ましい。

【0018】(D)成分のラジカル重合開始剤の使用量は、前記の(A)、(B)及び(C)成分の合計量100重量部に対して0.01~5重量部であり、0.01重量部未満では、硬化性が不十分であり、5重量部を超えても、硬化性の顕著な向上効果がなく経済性を損ねる。

【0019】本発明の樹脂組成物には、本発明での低吸湿性効果を損なわない範囲で、その他の共重合可能な化合物や添加剤が配合されていてもよく、例えば樹脂組成物に密着性改良の目的でγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤を配合してもよく、また、熱酸化安定剤、紫外線吸収剤、ブルーイング剤、発泡剤等の添加剤を配合することもできる。

【0020】本発明の樹脂組成物は、熱または光による硬化性を有し、本発明の樹脂組成物を所定の形状に硬化させることにより、光ディスク基板や複合非球面レンズ等の光学部材となし得るものであり、得られる光学部材は、低吸湿性を有し、低吸湿性光学部材として有用なるものである。

【0021】本発明の樹脂組成物の硬化には、熱重合開始剤を用いる場合は、樹脂組成物を鋳型に注入した後、熱風乾燥炉内にて加熱して重合硬化させる方法、光重合開始剤を用いる場合は、樹脂組成物をガラス型等の光を透過する金型に注入し、紫外線等の活性エネルギー線を照射して重合硬化させる方法が用いられる。また、熱重合開始剤と光重合開始剤を併用し、紫外線等を照射して重合硬化の後、さらに加熱して重合硬化させる方法を用いることもできる。

【0022】紫外線の照射により重合硬化させる場合、好ましくは波長2000～8000オングストロームの紫外線を用い、光源として、ケミカルランプ、キセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等が用いられる。また、紫外線照射により重合硬化させる方法以外にも、X線、電子線、可視光線等の照射により重合硬化させる方法を用いることもできる。

【0023】本発明の樹脂組成物を所定の形状に硬化させて得られる光学部材は、低吸湿性を有し、吸湿による反り、変形の少ない光学部材である。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、単量体の略号及び表中の略号は、次の通りである。

【0025】PB01：ポリブタジエンオリゴマー（日本曹達（株）製ブタジエンポリマーNissō-PBC-1000とグリシジルメタクリレートの反応生成物）

PB02：日本曹達（株）製ポリブタジエンオリゴマーNissō-PBTE-2000

BzMA：ベンジルメタクリレート

IBXMA：イソボルニルメタクリレート

TMPTA：トリメチロールプロパントリアクリレート

UMA1：トリレンジイソシアネートとヒドロキシプロピルメタクリレートとのウレタンオリゴマー

EMA1：ビスフェノールAジグリシジルエーテルジメタクリレート

PI1：2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン

PI2：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

TI1：t-ブチルパーオキシイソブチレート

【0026】（実施例1）

<ポリブタジエンオリゴマー（PB01）の合成>分子末端にカルボキシル基を有するブタジエンポリマー（日本曹達（株）製Nissō-PBC-1000、 $M_w = 1350 \pm 150$ ）1300重量部、グリシジルメタクリレート284重量部、触媒としてジメチルアミノメ

チルメタクリレート8重量部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.8重量部を70℃で3時間、次いで110℃で5時間反応させて合成した。

【0027】得られたポリブタジエンオリゴマー（PB01）50重量部、ベンジルメタクリレート25重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート25重量部、光重合開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン0.1重量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.1重量部を配合して樹脂組成物を得た。

【0028】この樹脂組成物を、厚さ1mmのスペーサーを間に挟んだガラス板の間に注入し、液が漏れないように周囲をテープで密閉して高圧水銀灯にて紫外線を1000mJ/cm²照射して重合硬化させた後、ガラス板を外して硬化物を得た。得られた硬化物を3cm角に切り出し、60℃、90%RHの恒温恒湿槽中で200時間の吸湿試験を行い、試験前後の重量変化から吸湿率を算出したところ、吸湿率は0.39%であった。また、得られた硬化物の評価結果を表1に示した。

【0029】（実施例2）実施例1において、光重合開始剤に代えて熱重合開始剤としてt-ブチルパーオキシイソブチレート0.5重量部を用い、80℃で10時間、次いで150℃で1時間加熱して重合硬化させた以外は、実施例1と同様にして硬化物を得た。得られた硬化物の実施例1と同様の吸湿試験による吸湿率は0.39%であった。また、得られた硬化物の評価結果を表1に示した。

【0030】（実施例3～4、比較例1～7）樹脂組成物の配合組成を表1に示すように変え、光重合による場合はメタルハライドランプを用い実施例1と同様に、熱重合による場合は実施例2と同様にして硬化物を得た。得られた硬化物の吸湿率及び評価結果を表1に示した。なお、ポリブタジエンオリゴマー（PB02）としては、日本曹達（株）製Nissō-PBTE-2000を用いた。

【0031】

【表1】

10

20

30

	A成分 (重量部)	B成分 (重量部)	C成分 (重量部)	D成分 (重量部)	重合条件	吸湿率 (%)	注入 作業性	硬化時 の割れ	脱型時 の割れ
実施例 1	PB01 (50)	BzMA (25)	TNPTA (25)	P11(0.1) P12(0.1)	高圧水銀灯 1000mJ/cm ²	0.39	○	無し	無し
実施例 2	PB01 (50)	BzMA (25)	TNPTA (25)	T11 (0.5)	80℃×10h 150℃×1h	0.39	○	無し	無し
実施例 3	PB02 (70)	IBXMA (30)		P11(0.1) P12(0.1)	メタハライト・ランプ 1000mJ/cm ²	0.18	○	無し	無し
実施例 4	PB02 (50)	IBXMA (50)		T11 (0.5)	80℃×10h 150℃×1h	0.15	○	無し	無し
比較例 1	UMA1 (70)	IBXMA (30)		P11(0.1) P12(0.1)	メタハライト・ランプ 1000mJ/cm ²	1.41	○	無し	無し
比較例 2	EMA1 (70)	IBXMA (30)		P11(0.1) P12(0.1)	メタハライト・ランプ 1000mJ/cm ²	1.04	○	無し	無し
比較例 3	PB01 (80)	BzMA (20)		T11 (0.5)	80℃×10h 150℃×1h	0.30	×	無し	無し
比較例 4	PB01 (15)	BzMA (55)	TNPTA (30)	P11(0.1) P12(0.1)	メタハライト・ランプ 1000mJ/cm ²	0.45	○	無し	発生
比較例 5	PB02 (30)	IBXMA (70)		P11(0.1) P12(0.1)	メタハライト・ランプ 1000mJ/cm ²	0.28	○	無し	発生
比較例 6	PB02 (50)	IBXMA (10)	TNPTA (40)	P11(0.1) P12(0.1)	メタハライト・ランプ 1000mJ/cm ²	0.60	×	無し	無し
比較例 7	PB02 (30)	IBXMA (20)	TNPTA (50)	P11(0.1) P12(0.1)	メタハライト・ランプ 1000mJ/cm ²	0.65	○	発生	無し

【0032】表1に示すように、実施例1～4で得た硬化物は、低吸湿性で強靱であり、注入作業性も良好であった。しかしながら、比較例1～2に示すように(A)成分としてウレタンオリゴマーやエポキシオリゴマーを用いると、硬化物の吸湿率は、1%を超え低吸湿性とはならず、比較例3に示すように(A)成分の量が70重量部を超えたり、比較例6に示すように(B)成分の量が20重量部未満では樹脂組成物の粘度が高くなりすぎ、泡が入り易くなる等注入作業が低下する。比較例4に示すように(A)成分の量が25重量部未満、或いは比較例5に示すように(B)成分の量が60重量部を超

えると硬化物が脆くなり強靱性が不足し硬化物の脱型の際に硬化物が割れ易くなる。また、比較例7に示すように(C)成分の量が40重量部を超えると硬化収縮が大きくなるため、硬化の際に硬化物が割れ易くなる。

【0033】

【発明の効果】本発明の硬化性樹脂組成物によれば、作業性が良好で、低吸湿性の強靱な硬化物を得ることができ、光学部材を得るに好適なものであり、本発明の硬化性樹脂組成物から得られる硬化物は、吸湿による反り、変形が少なく、従って高精度の光学部材を得る低吸湿性光学部材として極めて有用なるものである。